

(19)日本国特許庁 (JP)

(12) 公開特許公報 (A)

(11)特許出願公開番号

特開平6-248012

(43)公開日 平成6年(1994)9月6日

(51)Int.Cl <sup>5</sup>	識別記号	庁内整理番号	F I	技術表示箇所
C 08 F 6/14	MFK	7242-4 J		
2/00	MCT	7442-4 J		
2/44	MCS	7442-4 J		
C 08 J 3/16	CEY	9268-4 F		
// C 08 K 7/22	KCL	7242-4 J		

審査請求 未請求 請求項の数2 FD (全8頁) 最終頁に続く

(21)出願番号 特願平5-56519	(71)出願人 000229117 日本ゼオン株式会社 東京都千代田区丸の内2丁目6番1号
(22)出願日 平成5年(1993)2月22日	(72)発明者 任田 英樹 神奈川県川崎市川崎区夜光一丁目2番1号 日本ゼオン株式会社研究開発センター内 (74)代理人 弁理士 西川 繁明

(54)【発明の名称】 中空重合体粒子の製造方法

(57)【要約】

【目的】 裂の厚さが50nm以下で、空隙率が大きい中空重合体粒子の製造方法を提供すること。

【構成】 カルボキシル基含有単量体20~60重量%及びこれと共に重合可能な単量体80~40重量%との単量体混合物を共重合してなる中心層重合体、カルボキシル基含有単量体1~12重量%及びこれと共に重合可能な単量体99~88重量%との単量体混合物を共重合してなる中間層重合体、及びカルボキシル基を含まない単量体を重合してなる表面層重合体からなる少なくとも3層構造を有する重合体粒子を含有するラテックスに、塩基を添加して該ラテックスのpHを8以上とし、次いで、酸を添加して該ラテックスのpHを7以下とすることを特徴とする中空重合体粒子の製造方法。

## 【特許請求の範囲】

【請求項1】 カルボキシル基含有単量体20～60重量%及びこれと共に重合可能な単量体80～40重量%との単量体混合物を共重合してなる中心層重合体、カルボキシル基含有単量体1～12重量%及びこれと共に重合可能な単量体99～88重量%との単量体混合物を共重合してなる中間層重合体、及びカルボキシル基を含まない単量体を重合してなる表面層重合体からなる少なくとも3層構造を有する重合体粒子を含有するラテックスに、塩基を添加して該ラテックスのpHを8以上とし、次いで、酸を添加して該ラテックスのpHを7以下とすることを特徴とする中空重合体粒子の製造方法。

【請求項2】 塩基を添加する工程において、ラテックス中にカルボキシル基を含まない単量体を存在させ、かつ、酸を添加する工程において、酸としてカルボキシル基含有単量体を使用し、ラテックスのpHを7以下とした後、さらにラテックス中に存在する未反応単量体混合物の共重合を行う請求項1記載の製造方法。

## 【発明の詳細な説明】

## 【0001】

【産業上の利用分野】本発明は、中空重合体粒子の製造方法に関し、さらに詳しくは、殻の厚みが薄く、軽量化された中空重合体粒子の製造方法に関する。本発明により得られる中空重合体粒子は、有機顔料、断熱剤、不透明化剤等として、水系塗料や紙塗被組成物等の分野で使用される。

## 【0002】

【従来の技術】従来より、中空重合体粒子を含有するラテックスは、水系塗料または紙塗被組成物等の用途に使用されている。中空重合体粒子は、粒子中に均一に重合体が充填された重合体粒子と比べて、光を良く散乱させ、光の透過性を低くするので、隠蔽剤や不透明度、白色度等の光学的性質に優れた有機顔料として汎用されている。

【0003】ところで、塗料や紙塗被組成物等の軽量化のために、これらに配合する中空重合体粒子の質量を軽くすることが望まれている。そのために、中空重合体粒子の空隙率を高め、その殻の厚みを薄くすることが必要である。しかしながら、従来公知の中空重合体粒子の製造方法では、通常、殻の厚みが100nm以上のものしか得ることができず、50nm以下の薄い殻の中空重合体粒子を安定して得ることができなかった。

【0004】例えば、特開昭61-185505号には、酸性官能基含有単量体の割合が大きい単量体系を乳化重合させて芯を製造し、該芯の存在下で、酸性官能基含有単量体の割合が小さい単量体系を乳化重合させて被覆層を形成し、得られた芯-被覆重合体粒子を塩基で昇温下に膨潤させてミクロポイドを有する粒子を製造する方法について開示されている。しかしながら、この方法では、50nm以下の薄い殻にするために被覆層を薄

くすると、塩基処理時に芯部分が被覆層の外側に移動し、被覆層を包み込んで中空にならなくなる。また、この方法により空隙率を高めるためには、全体の粒子径を大きくする方法が採用できるが、それによっても殻の厚みを50nm以下にすることはできない。

【0005】特開平3-26724号には、カルボキシ変性共重合体ラテックスを有機溶剤の存在下に塩基で中和し、次いで、酸を添加してラテックスのpHを7以下にすることを特徴とする中空重合体粒子を含有するラテックスの製造方法について開示されている。しかし、この方法では、有機溶剤の除去が必要である上に、殻厚を薄くするためには、塩基処理及び酸処理時の条件を精密に制御しなければならず、50nm以下の薄い殻の中空重合体粒子を安定して製造することは、困難である。

## 【0006】

【発明が解決しようとする課題】本発明の目的は、殻の厚さが50nm以下で、空隙率が大きい中空重合体粒子の製造方法を提供することにある。本発明者らは、前記従来技術の問題点を克服するために鋭意研究した結果、

20 10 カルボキシル基含有単量体単位の含有量が異なる複数の重合体層により形成された特定の層構造を有する重合体粒子を製造し、該重合体粒子を含有するラテックスに、塩基を添加してpHを8以上とし、次いで、酸を添加してpHを7以下とすることにより、50nm以下の殻厚を有する中空重合体粒子の得られることを見いだし、その知見に基づいて本発明を完成するに至った。

## 【0007】

【課題を解決するための手段】かくして、本発明によれば、カルボキシル基含有単量体20～60重量%及びこれと共に重合可能な単量体80～40重量%との単量体混合物を共重合してなる中心層重合体、カルボキシル基含有単量体1～12重量%及びこれと共に重合可能な単量体99～88重量%との単量体混合物を共重合してなる中間層重合体、及びカルボキシル基を含まない単量体を重合してなる表面層重合体からなる少なくとも3層構造を有する重合体粒子を含有するラテックスに、塩基を添加して該ラテックスのpHを8以上とし、次いで、酸を添加して該ラテックスのpHを7以下とすることを特徴とする中空重合体粒子の製造方法が提供される。以下、本発明について詳述する。

【0008】(単量体)本発明で使用するカルボキシル基含有単量体としては、例えば、アクリル酸、メタクリル酸、クロトン酸、ケイ皮酸、イタコン酸、フマル酸、マレイン酸、ブテントリカルボン酸等のエチレン性不飽和カルボン酸；イタコン酸モノエチル、フマル酸モノブチル、マレイン酸モノブチル等の不飽和ジカルボン酸のモノアルキルエステル；等を挙げることができる。これらのカルボキシル基含有単量体は、それぞれ単独あるいは2種以上を組み合わせて使用することができる。

50 【0009】本発明で使用するカルボキシル基含有単量

体と共重合可能な単量体またはカルボキシル基を含有しない単量体としては、例えば、スチレン、 $\alpha$ -メチルスチレン、 $p$ -メチルスチレン、ハロゲン化スチレン、ジビニルベンゼン等の芳香族ビニル単量体；メチル(メタ)アクリレート、エチル(メタ)アクリレート、ブチル(メタ)アクリレート、2-エチルヘキシル(メタ)アクリレート、ラウリル(メタ)アクリレート、グリジル(メタ)アクリレート、2-ヒドロキシエチル(メタ)アクリレート等の(メタ)アクリル酸エステル；(メタ)アクリラミド、 $N$ -メチロール(メタ)アクリラミド、 $N$ -ブロキシメチル(メタ)アクリラミド等の(メタ)アクリラミド及びその誘導体；ブタジエン、イソブレン等のジエン系単量体；酢酸ビニル等のカルボン酸ビニルエステル；塩化ビニル等のハロゲン化ビニル；塩化ビニリデン等のハロゲン化ビニリデン；ビニルピリジン等を挙げることができる。これらの単量体は、それぞれ単独で、あるいは2種以上を組み合わせて使用することができる。

【0010】また、例えば、ジビニルベンゼン、ジアリルフタレート、アリル(メタ)アクリレート、エチレングリコールジ(メタ)アクリレート等の架橋性単量体も必要に応じて使用することができる。

【0011】(重合方法)本発明において、重合体粒子等を重合する方法は、通常、乳化重合法を採用する。ただし、中心層重合体等を製造する場合、他の重合法によって得られた重合体を、転相法によってラテックスとしてもよい。これらの各種重合法において、回分式、半連続式、連続式等のいずれの方法を採用してもよい。重合温度も、低温、高温のいずれでもよい。また、重合副資材としては、公知のもの、例えば、各種乳化剤、重合開始剤、キレート剤、電解質、界面活性剤等の各種添加剤を使用することができる。

【0012】(重合体粒子を含有するラテックス)本発明では、先ず、中心層重合体①、中間層重合体②、及び表面層重合体③からなる少なくとも3層構造を有する重合体粒子を含有するラテックスを調製し、それを被処理対象とする。これら3層以外に、シード粒子などの付加的な層を含んでいてもよい。

### 【0013】①中心層重合体

中心層重合体は、重合体粒子の芯部を形成するものである。中心層重合体は、カルボキシル基含有単量体20～60重量%及びこれと共重合可能な単量体80～40重量%との単量体混合物を共重合することにより形成される。中心層重合体は、粒状であって、予めシード粒子を調製し、該シード粒子の存在下に単量体混合物を共重合する方法により形成することが好ましい。

【0014】各単量体は、それぞれ1種または2種以上を組み合わせて使用することができる。共重合反応において、これらの単量体の転化率は、通常90～99重量%、好ましくは97～99重量%程度であり、生成する

共重合体の組成(分子中の各単量体単位の割合)は、ほぼ使用した単量体組成と同じになる。

【0015】単量体混合物中におけるカルボキシル基含有単量体の割合は、20～60重量%、好ましくは30～50重量%である。この割合が20重量%未満では、塩基処理工程(ラテックスに塩基を添加してpHを8以上とする工程)において、重合体粒子中に塩基が浸透し難くなり、中空重合体粒子の殻厚が厚くなる。この割合が60重量%を超えると、重合体粒子の重合時あるいは塩基処理時に、中心層重合体が中間層及び表面層重合体の外側に移動して、中間層及び表面層重合体を包み込み中空にならなくなる。

【0016】中心層重合体におけるカルボキシル基含有単量体単位の半径方向の分布は、特に限定されない。ただし、単量体混合物の組成を逐次変化させて重合反応系に添加し共重合を行う場合など、カルボキシル基含有単量体単位の含有量に半径方向の分布を生じる場合には、該分布中、カルボキシル基含有単量体単位の最も少ない部分が、該部分を形成する全単量体単位に対してカルボキシル基含有単量体単位を10重量%以上、好ましくは15重量%以上含有することが好ましい。この割合が10重量%未満では、中空重合体粒子の内孔の中に小粒子が生成し、空隙率が低くなることがある。

### 【0017】②中間層重合体

中間層重合体は、中心層重合体を包み込むものであり、中心層重合体と表面層重合体に挟まれているものである。中間層重合体は、中心層重合体粒子の存在下に、カルボキシル基含有単量体1～12重量%及びこれと共重合可能な単量体99～88重量%との単量体混合物を共重合することにより、該中心層重合体粒子を被覆して形成される。

【0018】各単量体は、それぞれ1種または2種以上を組み合わせて使用することができる。これらの単量体の転化率は、通常90～99重量%、好ましくは97～99重量%程度であり、得られる共重合体の組成(各単量体単位の割合)は、ほぼ使用した単量体組成と同じになる。

【0019】単量体混合物中のカルボキシル基含有単量体の割合は、1～12重量%、好ましくは2～10重量%である。この割合が1重量%未満では、得られる中空重合体粒子の殻厚が厚くなり、逆に、12重量%を超えると、塩基処理工程及び酸処理(酸を添加して該ラテックスのpHを7以下とする工程)工程における条件制御が難しくなり、中空重合体粒子を安定して得ることができない。

【0020】中心層重合体①と中間層重合体②との重量比(①:②)は、通常、1:99～50:50、好ましくは2:98～30:70である。中心層重合体の割合が少な過ぎると、塩基処理時に塩基が浸透し難く、殻厚が厚くなり、逆に、多過ぎると、重合時または塩基処理

時に、中心層重合体が中間層及び表面層重合体の外側に移動して中間層及び表面層重合体を包み込み中空にならなくなる。

【0021】中間層重合体におけるカルボキシル基含有単量体単位の半径方向の分布は、特に限定されない。ただし、単量体混合物の組成を逐次変化させて重合反応系に添加し共重合を行う場合など、カルボキシル基含有単量体単位の含有量に半径方向の分布を生じる場合には、該分布中、カルボキシル基含有単量体単位の最も少ない部分が、該部分を形成する全単量体単位に対してカルボキシル基含有単量体単位を0.1重量%以上含有することが好ましい。カルボキシル基含有単量体単位を含有していない部分がある場合には、中空重合体粒子の内孔の中に小粒子が生成して、空隙率が低くなることがある。

#### 【0022】③表面層重合体

表面層重合体は、中心層及び中間層重合体を包み込むもので、重合体粒子の最外表面部を形成するものである。表面層重合体は、中心層及び中間層重合体を有する重合体粒子の存在下に、カルボキシル基を含まない単量体を重合し、該粒子を被覆して形成される。カルボキシル基を含まない単量体としては、1種または2種以上の単量体を組み合わせて使用することができる。

【0023】中心層重合体と中間層重合体との合計量に対する表面層重合体の重量比〔(①+②) : ③〕は、30:70~70:30、好ましくは40:60~60:40である。表面層重合体の重量比が多いと、塩基処理時に塩基が浸透し難くなり、殻厚が厚くなる。逆に、表面層重合体の重量比が少ないと、重合時または塩基処理時に、中心層及び中間層重合体が表面層重合体の外側に移動して表面層重合体を包み込み中空にならなくなる。

【0024】このような積層構造を有する重合体粒子のラテックスは、次の製造方法により調製することができる。中心層重合体①は、前記単量体混合物を用いて、通常の乳化重合法で製造するか、あるいは予め該単量体混合物の一部を重合してシード粒子を得た後、該シード粒子の存在下に残りの単量体混合物を共重合してシード粒子を被覆（シード被覆重合）することにより得ることができる。別の単量体混合物を重合してシード粒子を得た後、該シード粒子の存在下に、前記単量体混合物を共重合してシード粒子を被覆することにより調製してもよい。

【0025】中間層重合体②は、中心層重合体①をシード粒子として、シード被覆重合することにより調製する。表面層重合体③は、中心層及び中間層重合体を有する重合体粒子をシード粒子として、シード被覆重合することにより調製する。

【0026】上記の各重合段階は、同じ反応器を用いて連続的に行ってもよいし、あるいは別々の反応器を用いて段階的に行ってもよい。各重合段階での重合終了時の重合転化率は、通常90~99重量%、好ましくは97

~99重量%である。重合転化率が90%未満であると、中空重合体粒子の殻厚が厚くなる場合がある。各単量体の添加方法は、モノマー添加またはエマルジョン添加が好ましい。

【0027】（中空重合体粒子の製造方法）本発明においては、前記重合体粒子を含有するラテックスに、塩基を添加して該ラテックスのpHを8以上とし（塩基処理工程）、次いで、酸を添加して該ラテックスのpHを7以下とすること（酸処理工程）により、中空重合体粒子を製造する。

#### 【0028】塩基処理工程

本発明において使用する塩基の種類は、特に限定されず、その具体例として、水酸化ナトリウム、水酸化カリウム、水酸化リチウム等のアルカリ金属の水酸化物；水酸化カルシウム、水酸化マグネシウム等のアルカリ土類金属の水酸化物；アンモニア；ジメチルアミン、ジエタノールアミン等のアミン化合物；炭酸ナトリウム、重碳酸カリウム等のアルカリ金属（重）炭酸塩；炭酸アンモニウム、重炭酸アンモニウム等の（重）炭酸アンモニウム塩；等を挙げることができる。使用する塩基の量は、前記重合体粒子中にカルボキシル基の少なくとも一部を中和させるだけの量が必要であり、該重合体粒子を含有するラテックスのpHを8以上、好ましくは10以上とする量である。

【0029】塩基をラテックスに添加した後、重合体粒子内部のカルボキシル基を中和させるためには、塩基が重合体粒子内部に拡散する時間が必要であり、塩基を添加した後、時間をかけて攪拌を十分に行うことが望ましい。塩基処理における処理温度は、重合体粒子を十分に軟化させうる温度以上が好ましい。塩基添加後の処理時間は、通常10分以上、好ましくは30分以上、より好ましくは1時間以上である。塩基の添加によりラテックスの安定性が低下するが、これを防ぐために、塩基を添加する前に、アニオン界面活性剤や非イオン界面活性剤を単独または併用して添加してもよい。

【0030】塩基処理工程において、特開平3-26724号に開示されている方法に準じて、有機溶剤の存在下に塩基を添加してもよい。有機溶剤としては、芳香族炭化水素、ハロゲン化炭化水素、アルコール類、エーテル類、ケトン類、飽和カルボン酸エステル類等が挙げられる。有機溶剤は、前記重合体粒子を製造する際に仕込んだ全単量体混合物100重量部に対して、通常0.1~1000重量部の範囲で使用する。

【0031】塩基処理工程において、有機溶剤として、あるいは有機溶剤のかわりに、重合性単量体を存在させてもよい。重合性単量体としては、通常、カルボキシル基を含まない単量体を使用する。重合性単量体は、前記重合体粒子を製造する際に仕込んだ全単量体混合物100重量部に対して、通常1~20重量部、好ましくは2~10重量部の範囲で使用する。塩基処理工程におい

て、有機溶剤または重合性单量体を存在させると、重合体粒子を軟化させて塩基の拡散を促進する。

#### 【0032】酸処理工程

酸処理工程において使用する酸としては、特に限定されず、その具体例としては、塩酸、硫酸等の鉱酸；酢酸、マロン酸等の有機酸を挙げることができる。酸処理工程において、酸として、カルボキシル基含有单量体を使用することができる。酸としてカルボキシル基含有单量体を使用する場合には、重合体粒子を製造する際に仕込んだ全单量体混合物100重量部に対して、通常0.5～20重量部、好ましくは1～10重量部の範囲で使用する。また、酸処理工程において、カルボキシル基含有单量体と共に、これと共重合可能な单量体を共存させてもよい。カルボキシル基含有单量体と共に、これと共重合可能な单量体を使用する場合には、重合体粒子を製造する際に仕込んだ全单量体混合物100重量部に対して、通常70重量部以下、好ましくは60重量部以下の範囲で使用する。

【0033】酸処理工程における処理温度、処理時間等は、塩基処理の条件とほぼ同様である。酸の添加によりラテックスの安定性が低下するが、これを防ぐために、酸を添加する前に、アニオン界面活性剤や非イオン界面活性剤を単独または併用して添加してもよい。

#### 【0034】後処理工程

塩基処理工程で有機溶剤を使用した場合には、酸処理工程の後、蒸発させて除去する。塩基処理工程及び酸処理工程で单量体を使用した場合には、酸処理工程の後、ラテックス中に存在する未反応单量体混合物を重合させてもよい。塩基処理及び酸処理は、单量体の存在下に行うのが好ましく、酸処理は、カルボキシル基含有单量体を添加して行うのが好ましい。酸処理工程の後、ラテックス中に存在する未反応单量体混合物を重合させると、ガラス転移温度の高い中空重合体粒子を得ることができる。

【0035】塩基処理及び酸処理を行うことにより、重合体粒子は中空化する。重合体粒子として、前記特定の積層構造を有する重合体粒子を使用することにより、50nm以下の薄い殻厚を有し、空隙率が大きな中空重合体粒子を安定して得ることができる。

#### 【0036】

【実施例】以下、本発明について、実施例及び比較例を挙げて具体的に説明するが、本発明は、これらの実施例のみに限定されるものではない。なお、部及び%は、特に断りのない限り重量基準である。また、重合はすべて不活性ガスである窒素雰囲気下で行った。中空重合体粒子の平均粒径及び内孔径は、透過型電子顕微鏡で中空重合体粒子を観察して測定し、20個の平均値として求めた。殻厚は、これらの平均値から算出した。

#### 【0037】[実施例1]

##### 单量体混合物

メチルメタクリレート(MMA)60%、ブチルアクリ

レート(BA)5%及びメタクリル酸(MAA)35%を混合して、中心層重合体形成用の单量体混合物(a)5部を調製した。別に、MMA85%、BA10%及びアクリル酸(AA)5%を混合して、中間層重合体形成用の单量体混合物(b)45部を調製し、ステレン(ST)95%及びMMA5%を混合して、表面層形成用の单量体混合物(c)50部を調製した。

#### 【0038】重合体粒子の製造

攪拌装置、還流冷却管、温度計、分液ロートを取りつけた反応器に、イオン交換水400部、单量体混合物(a)の0.3重量部、及び乳化剤(ドデシルベンゼン硫酸ナトリウム)0.3部を仕込み、80℃まで昇温し、攪拌してエマルジョンを作成した。次いで、過硫酸カリウム(KPS)3%水溶液7部を分液ロートより添加し、80℃で0.5時間重合させてシード粒子を得た。しかし後、乳化剤0.5部を添加した後、单量体混合物(a)の残りを1時間かけて連続的に添加し、2時間重合した。单量体混合物(a)の転化率は、98%であった。

【0039】次いで、KPS7部を添加した後、单量体混合物(b)を上記反応器に4時間かけて連続的に添加した。添加後、さらに4時間重合した。单量体混合物(b)の転化率は、98%であった。さらに、KPS7部を添加した後、单量体混合物(c)を上記反応器に4時間かけて連続的に添加した。添加後、さらに4時間重合した後、20℃に温度を下げて、重合体粒子を含有するラテックスを得た。单量体混合物(c)の転化率は、98%であった。

#### 【0040】中空重合体粒子の製造

上記で得られた重合体粒子を含有するラテックスに、重合体粒子を軟化させるために、ステレン3部を分液ロートから添加した。その後に、水酸化カリウムの10%水溶液30部を分液ロートから添加し、その後、3時間、80℃に加熱を続けて塩基処理を行った。この段階でラテックスの一部を採取し、室温にてpHを測定したところ10であった。

【0041】次いで、メタクリル酸5%水溶液200部及びステレン50部を添加し、80℃で3時間攪拌して酸処理を行った。この段階でラテックスの一部を採取し、室温にてpHを測定したところ5.5であった。酸処理の後、KPS3%水溶液10部を添加し、未反応单量体混合物を80℃で2時間攪拌して共重合させた。この最終段階での重合転化率は、99%であった。透過型電子顕微鏡(TEM)により、得られた中空重合体粒子の粒子径及び内孔径を観察し、測定した(写真測定)。結果を表1に示す。

【0042】[実施例2～3、比較例1～6]重合体粒子を形成する各層に使用する单量体混合物の組成及びシード粒子の割合を表1及び表2に示すようにかえたこと以外は、実施例1と同様にして重合体粒子を含有するラ

テックスを得た。次いで、表1及び表2に示す条件で、  
塩基処理、酸処理、及び未反応单量体混合物の重合を行  
った。結果を表1及び表2に一括して示す。

\*

\*【0043】

【表1】

		実 施 例						
		1	2	3	4	5	6	7
(a)	シード(部)	0.3	0.3	0.3	0.3	0.3	0.3	0.1
	MMA (%)	60	55	70	70	60	60	60
	BA (%)	5	5	5	5	5	5	5
	MAA (%)	35	40	25	25	35	0	35
	AA (%)	0	0	0	0	0	35	0
	第1層(部)	5	3	20	10	5	5	5
(b)	MMA (%)	85	85	87	79	85	0	85
	ST (%)	0	0	0	0	0	85	0
	BA (%)	10	10	10	10	10	10	10
	MAA (%)	5	0	3	11	5	5	5
	AA (%)	0	5	0	0	0	0	0
	第2層(部)	45	47	30	40	50	45	45
(c)	ST (%)	95	80	100	100	95	95	95
	MMA (%)	5	20	0	0	5	5	5
	MAA (%)	0	0	0	0	0	0	0
	第3層(部)	50	50	50	50	45	50	50
塩基処理	KOH(部)	3.0	3.0	4.0	4.5	2.0	7.5	3.0
	ST(部)	3.0	3.0	3.0	3.0	3.0	3.0	3.0
	pH	10.0	10.0	11.0	11.0	9.0	10.0	10.0
酸処理	MAA(部)	4.0	4.0	5.0	6.0	4.0	3.0	4.0
	ST(部)	50	50	50	50	50	50	0
	pH	5.5	5.5	5.5	5.5	5.5	6.0	5.5
特性	平均粒径(nm)	450	500	440	420	420	500	700
	内孔径(nm)	390	440	350	330	340	430	630
	殻厚(nm)	30	30	45	45	40	35	35

【0044】

※※【表2】

11

12

		比較例					
		1	2	3	4	5	6
中心層 (a)	シード(部)	0.3	0.3	0.3	0.3	0.3	0.3
	MMA(%)	90	60	55	25	55	55
	BA(%)	5	5	5	5	5	5
	MAA(%)	5	35	40	70	40	40
	AA(%)	0	0	0	0	0	0
	第1層(部)	5	5	5	5	5	5
中間層 (b)	MMA(%)	85	85	0	85	85	85
	ST(%)	0	0	90	0	0	0
	BA(%)	10	0	10	10	10	10
	MAA(%)	5	15	0	5	5	5
	AA(%)	0	0	0	0	0	0
	第2層(部)	45	45	45	45	45	45
表面層 (c)	ST(%)	100	100	100	100	95	100
	MMA(%)	0	0	0	0	0	0
	MAA(%)	0	0	0	0	5	0
	第3層(部)	50	50	50	50	50	50
塩基処理	KOH(部)	2.5	6.0	1.5	4.0	10.0	3.0
	ST(部)	3.0	3.0	3.0	3.0	3.0	0
	pH	10.0	8.0	11.0	10.0	10.0	10.0
酸処理	MAA(部)	3.5	8.0	2.0	5.0	12.0	0
	ST(部)	50	50	50	50	50	0
	pH	5.5	5.5	5.5	5.5	5.5	10.0
特性	平均粒径(nm)	400	360	380	360	400	400
	内孔径(nm)	200	0	100	0	200	100
	殻厚(nm)	100	(*1)	140	(*1)	100	150

(\*1) 中空にならなかった。

【0045】表1から明らかなように、本発明の製造方法(実施例1~7)によれば、殻厚が50nm以下の極めて薄い中空重合体粒子を安定して得ることができる。これに対して、中心層重合体のカルボキシル基含有単量体単位が少な過ぎ、中心層及び中間層重合体のカルボキシル基含有単量体単位が同じである場合(比較例1:特開平3-26724号記載の方法に準ずる方法)、中間層重合体のカルボキシル基含有単量体単位が少な過ぎる\*

\*場合(比較例3)、表面層重合体にカルボキシル基含有単量体単位を存在させた場合(比較例5)、及び塩基処理後、酸処理を行わなかった場合(比較例6:特開昭6-1-185505号記載の方法に準ずる方法)には、いずれも殻厚が100nm以上となり、薄い殻の中空重合体粒子を得ることができない。また、中間層重合体のカルボキシル基含有単量体単位が多過ぎる場合(比較例2)、及び中心層のカルボキシル基含有単量体単位が多過ぎる場合(比較例4)には、いずれも中空重合体粒子

(8)

特開平6-248012

13

を得ることができない。

【0046】

【発明の効果】本発明によれば、殼の厚さが50 nm以下で、空隙率が大きい中空重合体粒子の製造方法が提供

14

される。本発明の方法により得られた中空重合体粒子は、有機顔料等として使用した場合、軽量化した塗料や紙塗被組成物等が得られる。

---

フロントページの続き

(51) Int. Cl.<sup>5</sup>

識別記号

庁内整理番号

F I

技術表示箇所

C08L 33:06

PAT-NO: JP406248012A  
DOCUMENT-IDENTIFIER: JP 06248012 A  
TITLE: PRODUCTION OF HOLLOW POLYMERIC GRANULE  
PUBN-DATE: September 6, 1994

## INVENTOR-INFORMATION:

NAME  
TODA, HIDEKI

## ASSIGNEE-INFORMATION:

NAME	COUNTRY
NIPPON ZEON CO LTD	N/A

APPL-NO: JP05056519

APPL-DATE: February 22, 1993

INT-CL (IPC): C08F006/14, C08F002/00 , C08F002/44 , C08J003/16 ,  
C08K007/22

## ABSTRACT:

PURPOSE: To obtain the subject lightweight and thin-wall granules useful for organic pigments, thermal insulating materials, etc., from a latex containing polymeric particles having specific laminated structure, using a base and acid, etc.

CONSTITUTION: (I) 100 pts.wt. of a latex having polymeric particles with at least three-layered structure obtained from (A) a central layer polymer prepared by copolymerization between (1) 20-60 (pref. 30-50)wt.% of a carboxyl group- bearing monomer (e.g. acrylic acid) and (2) 80-40 (pref. 70-50)wt.% of a monomer copolymerizable with the component 1 (e.g. styrene, divinylbenzene) in the presence of seed particles prepared in advance, (B) an interlayer

polymer prepared by copolymerization between (3) 1-12wt.% of a carboxyl group-bearing monomer and (4) 99-88wt.% of a monomer copolymerizable with the component 3 in the presence of the seed particles and (C) a surface layer polymer prepared by polymerizing a carboxyl group-free monomer in the presence of the components A and B are incorporated with (II) 2-10 pts.wt. of a base (e.g. sodium hydroxide) followed by 1-10 pts.wt. of an acid (e.g. hydrochloric acid, sulfuric acid), and the resultant system is put to after-treatment, thus obtaining the objective hollow polymeric granules.

COPYRIGHT: (C)1994,JPO&Japio